

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 60-025948

(43)Date of publication of application : 08.02.1985

(51)Int.Cl.

C07C 53/02

C07C 51/00

C07C 55/06

C07C 59/01

// B01J 19/12

B01J 31/22

C09K 3/00

(21)Application number : 58-132930

(71)Applicant : TOKYO INST OF TECHNOL

(22)Date of filing : 22.07.1983

(72)Inventor : TATSUKI SHIGEO

KITAMURA NOBORU

## (54) PHOTO-REDUCTION OF CARBON DIOXIDE

## (57)Abstract:

PURPOSE: To carry out the photo-reduction and fixing of carbon dioxide to oxalic acid, etc. in high efficiency, in one system, by irradiating light to an aqueous medium containing carbon dioxide, 2,2'-bipyridinium dication, a reducing photo-sensitizer, and a reducing agent for the regeneration of the photo-sensitizer.

CONSTITUTION: 2,2'-Bipyridinium dication or 1,10-phenanthrolium dication is irradiated with light in an aqueous medium, preferably in a mixture of water and an organic solvent miscible with water, in the presence of a reducing photo-sensitizer, e.g. tris(2,2'-bipyridine)-ruthenium(II). The dication is converted to the corresponding cation radical by this process, and at the same time, the existing carbon dioxide is reduced with the cation radical and the dication is regenerated. The photo-sensitizer lost its reducing power is reduced and regenerated by the existing reducing agent for the regeneration of the photo-sensitizer (e.g. triethanolamine), and recycled and reused for the reduction of the dication. The carbon dioxide can be converted and fixed to a lower oxyacid, etc. by the photoreduction process.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

THIS PAGE BLANK (USPC)

⑯ “日本国特許庁 (JP)

⑯ 特許出願公開

⑯ 公開特許公報 (A)

昭60—25948

⑯ Int. Cl.<sup>4</sup>  
C 07 C 53/02  
51/00  
55/06  
59/01  
// B 01 J 19/12  
31/22  
C 09 K 3/00

識別記号  
1 0 9

府内整理番号  
8318—4H  
8318—4H  
8318—4H  
8318—4H  
6542—4G  
7059—4G  
7419—4H

⑯ 公開 昭和60年(1985)2月8日  
発明の数 1  
審査請求 有

(全 5 頁)

⑯ 二酸化炭素の光還元方法

⑯ 特 願 昭58—132930

⑯ 出 願 昭58(1983)7月22日

⑯ 発明者 田附重夫  
横浜市神奈川区三ツ沢中町21—

1

⑯ 発明者 喜多村昇

横浜市緑区すすき野二丁目3—  
5—108

⑯ 出願人 東京工業大学長

⑯ 代理人 弁理士 杉村暁秀 外1名

明細書

1. 発明の名称 二酸化炭素の光還元方法

2. 特許請求の範囲

1. (1) 二酸化炭素、ならびに

(2) 2', 2'-ビビリジニウムジカチオンまたは1', 1'-フエナンスロリニウムジカチオン

(3) (2)のジカチオンを光還元し得る還元性光増感剤、および

(4) 還元性を失なつた光増感剤を再生するための還元剤

を含有する水性媒体に光照射することを特徴とする二酸化炭素の光還元方法。

2. 水性媒体が水と混和し得る有機溶媒と水との混合溶媒である特許請求の範囲第1項記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は二酸化炭素の光還元方法、特にジカチオンおよび還元性光増感剤を用いる二酸化炭素の光還元方法に関するものである。

二酸化炭素は炭素の最高酸化状態にある安定な化合物であり、無尽蔵に存在する資源である。これを出发原料として有機化合物を合成することは省資源の観点からも期待されている。更に、この反応プロセスに近紫外-可視光エネルギーを効果的に利用できるならば、太陽エネルギーの有効利用としても意義が認められる。二酸化炭素の光還元固定は植物体のクロロプラスト内で行われているが、これまで純有機化学的には電子供与性および電子受容性の有機化合物を組合わせた系に二酸化炭素を共存させて光照射することによって、極めて低効率ではあるが二酸化炭素が還元されることが知られているのみである。二酸化炭素の光還元はエネルギーおよび資源の問題の立場から重要であり、また工業的にも重要な課題の一つである。本発明者等は、これらの場合に鑑み、二酸化炭素の光還元固定の高効率化を観察研究したところ、2', 2'-ビビリジニウムジカチオンまたは1', 1'-フエナンスロリニウムジカチオンと還元性光増感剤とを組合せ使用することにより上述の目的

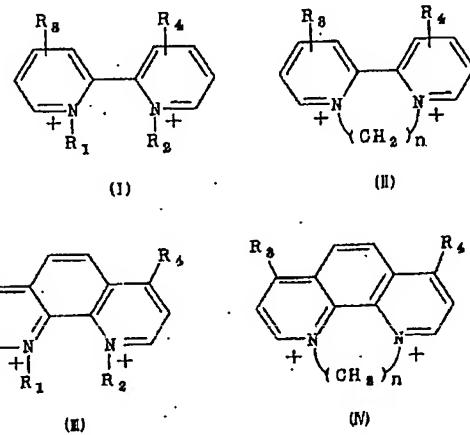
を達成できることを見い出し、本発明に到達した、ものである。

すなわち、本発明は(I)二酸化炭素、ならびに(II)2,2'-ビビリジニウムジカチオンまたは1,10-フェナントロリニウムジカチオン、(III)(IV)のジカチオンを光還元し得る還元性光増感剤および(5)還元性を失なつた光増感剤を再生するための還元剤を含有する水性媒体に光照射することを特徴とする二酸化炭素の光還元方法に関するものである。

本発明方法では、(1)水性媒質中で2,2'-ビビリジニウムジカチオンまたは1,10-フェナントロリニウムジカチオンを還元性光増感剤の存在下に光照射することにより上記ジカチオンの相当するカチオンラジカルに変換し、(2)同時に共存する二酸化炭素を上記カチオンラジカルにより還元すると共に上記ジカチオンを再生せしめる。さらに、(3)還元性を失なつた光増感剤を共存する光増感剤再生用還元剤によって還元性光増感剤に還元してこれを上記ジカチオンの還元に循環使用することにより、二酸化炭素を高い効率で、例え

ば、ギ酸、シユウ酸および低級オキシ酸などに光還元固定することができる。

ここに3,2'-ビビリジニウムジカチオンは次の一般式(I)および(IV)で表わされ、1,10-フェナントロリニウムジカチオンは次の一般式(III)および(IV)で表わされる。



式中のR<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>はアルキル基、R<sub>3</sub>およびR<sub>4</sub>は水素原子またはアルキル基である。式(I)お

より(II)においてR<sub>3</sub>およびR<sub>4</sub>の置換位置はビリジン核の3,4,5または6位である。式(I)および(II)においてR<sub>3</sub>およびR<sub>4</sub>の置換位置は同一であつても異なつていてもよい。式(III)および(IV)において、nは2,3または4の任意の数である。式(I)～(IV)のジカチオンは固体状態ではアニオンの電荷数総和が2になるよう対アニオンを伴つて存在する。このアニオンとしてはCl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、I<sup>-</sup>、O<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>などがある。対アニオンは原則的には光反応に関与しないが、上記ジカチオンの溶解度、対アニオンによる副反応の存否などを勘査して最適の対アニオンを選択する。一般にはCl<sup>-</sup>、O<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>などのような酸化還元反応に比較的安定な対アニオンが好ましい。

本発明方法において酸化還元能を決める根本因子は上式(I)～(IV)で表わされるジカチオンの骨格構造であり、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>およびR<sub>4</sub>の違いによつて溶解性、分子の集合性などの物理的性質に差が生じても、酸化還元を行う化学的能力に対する影響は小さい。

これらのジカチオンの酸化還元能についてはイー・アモウヤルらにより詳細に研究されており、イスラエル・ジャーナル・オブ・ケミストリー、第22巻、2号、117～124頁、1982年に報告されている。これによれば水溶液中においてジカチオンの標準水素電極に対する半波電位(E<sub>1/2</sub>)は式(I)～(IV)のジカチオンについて-0.18ボルト～-0.78ボルトの範囲内の値をとる。実施例に詳述するごとく、式(IV)においてR<sub>3</sub>～R<sub>4</sub>～H、n～3のジカチオン(E<sub>1/2</sub>～-0.18ボルト)を用いても、式(II)においてR<sub>3</sub>～R<sub>4</sub>～CH<sub>3</sub>、置換位置：4位、n～3のジカチオン(E<sub>1/2</sub>～-0.70ボルト)を用いてもほぼ等しい二酸化炭素の光固定効率が得られる。しかも、式(II)および(IV)のジカチオンについてのE<sub>1/2</sub>の値はいずれもこれらのジカチオンのE<sub>1/2</sub>値、すなわち-0.18ボルトと-0.70ボルトとの間に存在する。従つて酸化還元反応の駆動力はE<sub>1/2</sub>値で定められると云う確立された反応理論から、E<sub>1/2</sub>が-0.18～-0.70の範囲内にあるジカチオンは全て本発明における条件を満す

ことは自明である。

還元性光増感剤とは、その励起状態が式(I)～(IV)のジカチオンに電子移動を行う能力のある化合物群を意味する。式(I)～(IV)で表わされるジカチオンの光還元については既知である。この際に利用できる還元性光増感剤は多数知られており、例えば、トリス(2',2'-ビビリジン)ルテニウム(II)のようなトリスビビリジンルテニウム(II)錯体で代表されるビリジン錯体類、トリス(2',2'-ビビラジン)ルテニウム(II)のようなトリスビジアジンルテニウム(II)錯体で代表されるジアジン錯体類、ボルフィリン錯体類、芳香族炭化水素類、ベンゾフエノン類、各種色素類など多様である。これらの還元性光増感剤群は全て利用可能であるが、光吸収波長領域、安定性、ターンオーバー数などの利用効率に開拓する種々の要因を考慮して選択する必要がある。既に水の光分解反応の触媒として研究例の多いトリスビビリジンルテニウム(II)錯体、ビジアジンルテニウム(II)錯体およびボルフィリン錯体類は特に有効な還元性光増感剤である。還元性

光増感剤のターンオーバー数を増大するには、反応系に還元剤を共存させて還元性を失なつた光増感剤を還元剤の作用により還元性光増感剤に再生する必要がある。光増感剤再生用還元剤としては多数の既知の還元剤を挙げることができ、光増感剤を還元し得る酸化部位を有する化合物であればよい。例えば、トリエタノールアミン、アスコルビン酸、ジチオナイト、あるいはこれらの混合物を使用することができる。特に、トリエタノールアミンが好ましい。

水性媒体としては水のみを用いても反応は進行するが、式(I)～(IV)のジカチオンおよび還元性光増感剤の種類によつては水のみでは充分な溶解度が得られない場合がある。この場合には水と混和性の有機溶媒と水との混合媒体を用いるのが好ましい。水と混和性の有機溶媒としては、メタノール、エタノール、ブロバノール、エチレングリコール、グリセリンなどの低級アルコール、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドなどが挙げられる。水性媒体は極性の高いもの

が好ましく、低極性有機溶媒を主成分とする水性媒体は好ましくない。

二酸化炭素を反応系に導入する方法としては圧入法またはバッブル法があるが、本反応プロセスは常圧で充分進行する。しかし、反応系を高圧にすると反応媒体への二酸化炭素の溶解度が高くなるので、反応容器の耐圧性の範囲内で圧入することは好ましい条件である。

照射する光の波長は還元性光増感剤の吸収スペクトル領域である必要がある。また、水性媒体およびジカチオンに光が吸収されることは、エネルギー利用効率の低下の原因となり、また反応系の光分解などの副反応を起す恐れがあるため好ましくない。このため、光の波長は通常300 nm以上である。従つて、反応容器は通常のガラス製反応器で充分である。光源の種類としては、光の波長に応じて水銀灯、キセノンランプ、メタルハライドランプ、太陽光などを選択使用すればよい。

反応温度には特に制限はないが、反応系が流動状態にある温度であることが必要である。高温に

することは、二酸化炭素の溶解度が減少するので不利である。通常、室温で反応を行うのが適当である。

本発明方法においては、上述のように、次の3種の反応：

(1)水性媒体中で式(I)～(IV)のジカチオンを還元性光増感剤の存在下に光照射することにより還元して上記ジカチオンの還元体であるカチオンラジカルを生成する式(I)～(IV)のジカチオンの還元反応、

(2)共存する二酸化炭素を(1)の反応で生成したカチオンラジカルにより還元する二酸化炭素の還元反応、および

(3)(1)の反応で還元性を失なつた光増感剤を共存する光増感剤再生用還元剤によつて還元性光増感剤に再生する光増感剤の還元反応が同一反応系内で同時に行われ、これにより二酸化炭素を光還元して高い効率で、例えばギ酸、シニウ酸および低級オキシ酸を得ることができる。

次に本発明を実施例および比較例について詳述

する。なお、以下に  $\text{M}$  はモル/ $\text{L}$  を意味する。

#### 実施例 1

バイレックスガラス製円筒型反応器にトリス(2, 2'-ビビリジン)ルテニウム(II)  $6 \times 10^{-5} \text{ M}$ 、式(II)の2, 2'-ビビリジニウムカチオン( $\text{R}_3 - \text{R}_4 - \text{H}$ ,  $n = 3$ )  $2 \times 10^{-8} \text{ M}$ 、トリエタノールアミン0.6 Mを含有する水溶液10 mLを入れ、これに二酸化炭素を100 mL/分の速さで吹き込みながら、300 W高圧水銀灯を用いて、7 cmの距離より、硫酸銅水溶液フィルターを介して、波長820 nm以上の光にて4時間照射を行つた。反応系の温度制御は行わなかつた。反応溶液を細管式等速電気泳動装置(島津製作所IP-IB型)にて分析したところ、 $6.0 \times 10^{-8} \text{ M}$ の濃度のギ酸の生成が認められた。反応溶液の色は無色であつて、二酸化炭素を吹き込む前と較べて変化が認められなかつた。

これに対し、二酸化炭素の代りに窒素ガスを吹き込んだ場合には、ギ酸の生成は全く認められず、使用したジカチオンの還元体であるカチオンラジカルが反応系中に蓄積されて青紫色を呈した。このことから実施例1の反応条件において、光エネルギーは還元性光増感剤であるトリス(2, 2'-ビビリジン)ルテニウム(II)に選択的に吸収され、使用したジカチオンがカチオンラジカルに還元されていることが判る。

#### 実施例 2

ジカチオンとして式(II)の2, 2'-ビビリジニウムジカチオン( $\text{R}_3 - \text{R}_4 - \text{H}$ ,  $n = 4$ )を用いた点を除き、実施例1と同様の反応条件において4時間光照射を行い、同様の方法で分析したところ、 $1.5 \times 10^{-8} \text{ M}$ の濃度のギ酸の生成が認められた。

#### 実施例 3

ジカチオンとして式(II)で表わされる2, 2'-ビビリジニウムジカチオン( $\text{R}_3 - \text{R}_4 - \text{CH}_3$ ,  $\text{R}_3, \text{R}_4$ の置換位置: 4位,  $n = 3$ )を用いた点を除き、実施例1と同様の反応条件において4時間光照射を行つたところ $5.0 \times 10^{-8} \text{ M}$ の濃度のギ酸の生成が認められた。

#### 実施例 4

ジカチオンとして式(II)で表わされる1, 10-フェナントロリニウムジカチオン( $\text{R}_3 - \text{R}_4 - \text{H}$ ,  $n = 3$ )を用いた点を除き、実施例1と同様の反応条件において4時間光照射を行つたところ、 $4.0 \times 10^{-8} \text{ M}$ の濃度のギ酸の生成が認められた。

上述の実施例1～4において、還元性光増感剤を加えない場合には、光吸収が行われず、従つて光反応が起らなのは当然のことであるが、電子移動剤であるジカチオンおよび光増感剤再生用還元剤であるトリエタノールアミンのうちのいずれか一方を欠く場合には、下記の比較例に示すように、二酸化炭素の還元は全く認められなかつた。

#### 比較例 1

実施例1と同様の反応器にトリス(2, 2'-ビビリジン)ルテニウム(II)  $6 \times 10^{-5} \text{ M}$ および実施例1で用いたジカチオン  $2 \times 10^{-8} \text{ M}$ を含有する水溶液10 mLを入れ、これに二酸化炭素を100

ml/分の速さで吹き込みながら、実施例1と同様の条件で光照射を5時間行つた。反応溶液を実施例1と同様に分析したが、ギ酸の生成は認められなかつた。

#### 比較例 2

実施例1と同様の反応器にトリス(2, 2'-ビビリジン)ルテニウム(II)  $6 \times 10^{-5} \text{ M}$ およびトリエタノールアミン0.6 Mを含有する水溶液10 mLを入れ、これに二酸化炭素を100 mL/分の速さで吹き込みながら、実施例1と同様の条件で光照射を5時間行つた。ギ酸の生成は認められなかつた。

特許出願人 東京工業大学長

代理人弁理士 杉村曉秀

同 弁理士 杉村興作



手 標 括 正 書

昭和 58 年 12 月 19 日

特許庁 <sup>最高</sup> <sup>審査官</sup> 若 杉 和 夫 殿

1. 事件の表示

昭和 58 年 特 許 願 第 132930 号

2. 発明の名称

二酸化炭素の光還元方法

3. 拡正をする者

事件との関係 特許出願人

東京工業大学長

4. 代理人

T100 東京都千代田区駿河三丁目2番4号  
新山ビルディング7階  
電話 (581) 22411番 (代表)

(5925) 弁理士 杉 村 晓 秀  
外 1 名

5.

6. 拡正の対象 明細書の「発明の詳細な説明」の欄

7. 拡正の内容 (別紙の通り)

特許庁

実施例 5

ジカチオノンとして式(I)の  $2, 2'-\text{ビビリジニウムジカチオノン}$  ( $R_1 = R_2 = \text{OH}_3, R_3 = R_4 = \text{H}; E_{1/2} = -0.72 \text{ ボルト}$ ) を用いた点を除き、実施例 1 と同様の反応条件において 2 時間光照射を行い、同様の方法で分析したところ、 $1.19 \times 10^{-3} \text{ M}$  の濃度のギ酸の生成が認められた。この収量は量子収率に換算すると 0.5 % であつた。

実施例 6

還元性光増感剤としてトリス(2, 2'-ビビラジン)ルテニウム(II)を用いた点を除き、実施例 1 と同様の反応条件において 2 時間光照射を行い、同様の方法で分析したところ、 $5.07 \times 10^{-3} \text{ M}$  の濃度のギ酸の生成が認められた。この収量は量子収率に換算すると 1.6 % であつた。

実施例 7

還元性光増感剤としてトリス(2, 2'-ビビラジン)ルテニウム(II)を用いた点を除き、実施例 2 と同様の反応条件において 2 時間光照射を

特開昭 60- 25948(5)

1. 明細書第 11 頁第 8 行の「 $n = 8$ 」を「 $n = 8, E_{1/2} = -0.55 \text{ ボルト}$ 」に訂正し、同頁第 15 行の「認められた。」の後に「この収量は量子収率に換算すると 0.7 % であつた。」を加入する。
2. 同第 12 頁第 9 行の「 $n = 4$ 」を「 $n = 4, E_{1/2} = -0.65 \text{ ボルト}$ 」に訂正し、同頁第 12 ~ 13 行の「認められた。」の後に「この収量は量子収率に換算すると 0.8 % であつた。」を加入し、同頁第 17 行の「 $n = 8$ 」を「 $n = 8, E_{1/2} = -0.70 \text{ ボルト}$ 」を加入する。
3. 同第 13 頁第 4 行の「 $n = 8$ 」を「 $n = 8, E_{1/2} = -0.12 \text{ ボルト}$ 」に訂正し、同頁第 6 ~ 7 行の「認められた。」の後に「この収量は量子収率に換算すると 1.0 % であつた。」を加入する。
4. 同第 14 頁第 18 行以下に下記の実施例を加入する。

行い、同様の方法で分析したところ、 $3.18 \times 10^{-3} \text{ M}$  の濃度のギ酸の生成が認められた。この収量は量子収率に換算すると 1.0 % であつた。

実施例 8

還元性光増感剤としてトリス(2, 2'-ビビラジン)ルテニウム(II)を用いた点を除き、実施例 4 と同様の反応条件において 2 時間光照射を行い、同様の方法で分析したところ、 $7.03 \times 10^{-3} \text{ M}$  の濃度のギ酸の生成が認められた。この収量は量子収率に換算すると 2.2 % であつた。

実施例 9

還元性光増感剤としてトリス(2, 2'-ビビラジン)ルテニウム(II)を用いた点を除き、実施例 5 と同様の反応条件において 2 時間光照射を行い、同様の方法で分析したところ、 $2.81 \times 10^{-3} \text{ M}$  の濃度のギ酸の生成が認められた。この収量は量子収率に換算すると 0.7 % であつた。

代理人弁理士 杉 村 晓 秀  
外 1 名

特許庁  
印

**THIS PAGE BLANK (CONT'D.)**